

Rec'd

06 APR 2003

10/530676  
PCT/JP 03/12933

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月    1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 9 3 4  
Application Number:

[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 9 9 3 4 ]

出      願      人  
Applicant(s):

福田 勉  
福田 匡洋  
福田 匡晃

REC'D 27 NOV 2003

WIPO

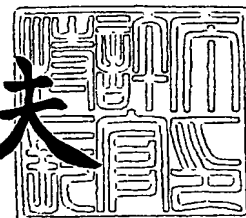
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 73602JP  
【提出日】 平成14年11月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C04B 35/46

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 - 1

【氏名】 福田 勉

## 【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市槇島町目川 5 2 番地 朝日プラザ向島南 1  
0 5 号

【氏名】 福田 匡洋

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 - 1

【氏名】 福田 匡晃

## 【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市菟道門ノ前 3 1 - 1 パデシオン三室戸 1  
2 0 号

【氏名】 横尾 俊信

## 【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄官有地 京大職員宿舎 1 棟 1 1 3 号

【氏名】 高橋 雅英

## 【特許出願人】

【識別番号】 592193753

【氏名又は名称】 福田 勉

## 【特許出願人】

【識別番号】 595044029

【氏名又は名称】 福田 匡洋

## 【特許出願人】

【識別番号】 599147115  
【氏名又は名称】 福田 匡晃

## 【代理人】

【識別番号】 100065215  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三枝 英二  
【電話番号】 06-6203-0941

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100076510  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 掛樋 悠路

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086427  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 館 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707775

【包括委任状番号】 9603841

【包括委任状番号】 9911785

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $x$ は、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を、上記一般式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を1～10重量部含有する原料混合物から形成された成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、チタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

チタン酸アルミニウムマグネシウムは、チタン酸アルミニウム－チタン酸マグネシウム系の全組成領域にわたって生成する全率固溶体であり、その焼結体は、チタン酸アルミニウム焼結体と同様に、熱膨張係数が小さく、優れた耐食性を有する焼結体である。該チタン酸アルミニウムマグネシウムの融点は、例えば、チタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムが等モル比近傍で固溶している焼結体では約 $1640^\circ\text{C}$ であり、チタン酸アルミニウムの融点である約 $1870^\circ\text{C}$ と比較すると低い、チタン酸マグネシウムの融点である約 $1600^\circ\text{C}$ を上回る温度である。このため、一般にチタン酸アルミニウムマグネシウムの耐熱高温限界は、チタン酸アルミニウムより劣るものの、チタン酸マグネシウムに比べて優れ

ている。

#### 【0003】

チタン酸アルミニウム焼結体及びチタン酸マグネシウム焼結体は、いずれも焼結体を構成する結晶粒が擬ブルッカイト型結晶構造をとり、熱膨張係数の異方性があるために、加熱、冷却に伴って結晶粒子界面に応力によるズレが生じ易く、微少クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠点がある。チタン酸アルミニウムマグネシウムも同様の欠点を抱えているため、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体も、強度が不十分であり、特に、高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮することができない。

#### 【0004】

また、チタン酸アルミニウムの合成温度の下限は1280℃、チタン酸マグネシウムの合成温度の下限はこれより低温の900℃であり、いずれも合成温度領域より低温では不安定である。これらの固溶体であるチタン酸アルミニウムマグネシウムについても、チタン酸アルミニウム、チタン酸マグネシウムと同様に合成温度領域より低温では不安定であり、分解温度域で長時間継続使用するとTiO<sub>2</sub> (ルチル) とMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (スピネル) に熱分解し易い。ここで、チタン酸アルミニウムマグネシウムの分解温度域はチタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムの固溶比率によって異なるが、通常、800～1280℃程度の温度範囲内にあり、例えば、チタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムが等モル比近傍で固溶したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、1100℃付近の温度域において長時間の継続使用を行うとMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (スピネル) とTiO<sub>2</sub> (ルチル) に熱分解する (例えば、非特許文献1参照)。このため、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、この様な分解温度域で継続使用することができないという欠点がある。

#### 【0005】

##### 【非特許文献1】

ビンセント バスカリア (Vincenzo Buscaglia) 外1名、「デコンポジション オブ Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> アンド Al<sub>2</sub>(1-x)Mg<sub>x</sub>Ti(1+x)O<sub>5</sub>セラミックス (Decomposition of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Al<sub>2</sub>(1-x)Mg<sub>x</sub>Ti(1+x)O<sub>5</sub> Ceramics; )」、ジャーナル オブ ア

メリカン セラミック ソサエティー (Journal of American Ceramic Society),  
1998年、81 [10], p.2645-2653

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の本来の低熱膨張性を維持しつつ、高温においても安定に継続使用でき、且つ、良好な機械的強度を有するチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した如き従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねてきた。その結果、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に、更に、特定のアルカリ長石を添加した原料混合物を用いて焼結体を製造することにより、高い機械的強度と低熱膨張率を兼備し、更に、耐分解性、耐火性などにも優れたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体が見出され、ここに本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法を提供するものである。

1. 組成式： $Mg_xAl_2(1-x)Ti_{(1+x)}O_5$  (式中、 $x$ は、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を、上記一般式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$  (式中、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表されるアルカリ長石を1～10重量部含有する原料混合物から形成された成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法。

2. 上記項1の方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体。

#### 【0009】

**【発明の実施の形態】**

本発明の製造方法は、組成式： $Mg_xAl_2(1-x)Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $x$ は、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を、上記一般式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を1～10重量部含有する原料混合物から形成された成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする方法である。

**【0010】**

原料として用いるMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物としては、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウムを合成できる成分であれば特に限定なく使用できる。Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物としては、各々別の化合物ではなくても良く、二種以上の金属成分を含む化合物を用いても良い。これらの化合物は、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、マグネシアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス、チタン酸マグネシウムセラミックス、スピネルセラミックス、チタン酸アルミニウムマグネシウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。このような化合物の具体例としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 等の酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 $Al_2TiO_5$ 、 $MgTi_2O_5$ 、MgとTiを含む各スピネル型構造体等の二種類以上の金属成分を含む複合酸化物、Al、Ti及びMgから成る群から選ばれた1種又は2種以上の金属成分を含む化合物（炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等）等を例示できる。

**【0011】**

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の混合割合は、これらの化合物に含まれる金属成分の比率が、上記した組成式： $Mg_xAl_2(1-x)Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの各金属成分の比率と同一の比率となるよ



うにすれば良い。この様な割合で上記した各化合物を混合して用いることによって、原料として用いた混合物における金属成分比と同様の金属成分比を有するチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体を得ることができる。

#### 【0012】

本発明では、上記したMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に、更に、添加剤としてアルカリ長石を加えることが必要である。

#### 【0013】

添加剤として用いるアルカリ長石は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結助剤であると同時に、チタン酸アルミニウムマグネシウムにSi成分を添加する役割を兼ねるものであり、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表され、式中のy値が、 $0 \leq y \leq 1$ であるものを用いる。特に、y値が $0.1 \leq y \leq 1$ であるものが好ましく、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であるものがより好ましい。この範囲のy値を有するアルカリ長石は、融点が低く、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結促進に特に有効である。

#### 【0014】

アルカリ長石の使用量は、原料として用いるMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を酸化物に換算した合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～5重量部程度とすることが好ましい。この場合の原料化合物を酸化物として換算した合計量は、通常、原料混合物中に含まれる水分や有機物を除去するための加熱処理を行い、更に、必要に応じて仮焼結を行った後の本焼成前の該混合物の重量とすることができる。

#### 【0015】

本発明によれば、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に、添加剤として上記した特定のアルカリ長石を加え、この混合物を所定の形状に成形して焼成することによって、機械的強度が大きく、熱分解耐性に優れたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得ることができる。

#### 【0016】

本発明方法によって機械的強度と熱分解耐性がともに良好な焼結体を得られる理由については、必ずしも明確ではないが下記の理由によるものと推測される。

## 【0017】

即ち、本発明方法では、チタン酸アルミニウムマグネシウムが生成される温度付近から液相となるアルカリ長石を添加することにより、チタン酸アルミニウムマグネシウムの生成反応が液相下でおこり、緻密な焼結体が形成される。この添加剤は最初の焼成過程においてチタン酸アルミニウムマグネシウムに固溶するために、セラミックス形成後に再度加熱した場合に液相とはならず、セラミックスの強度低下を招くことがない。また、アルカリ長石に含まれるSi成分は、焼成によってチタン酸アルミニウムマグネシウムを形成する際にチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶格子に固溶するが、チタン酸マグネシウム結晶系よりチタン酸アルミニウム結晶系に優先的に固溶する。これは、擬ブルッカイト型結晶構造の中でもチタン酸アルミニウムが結晶構造を構成する八面体の歪みが大きく、結晶学的異方性が著しいために、チタン酸マグネシウムよりも結晶構造が不安定なためである。したがって、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶格子に固溶するSiはチタン酸アルミニウム結晶系に固溶し、主としてAlのサイトを占有する。このとき、四価のSiは、本来三価で電荷のバランスが保たれているAlのサイトを単独で置換するよりも、系内にある二価のMgとペアとなって、SiとMgの両者によりトータル六価となり、隣接する2つのAl（トータル六価）と置換する。この点については、各カチオンのイオン半径の相関からも説明できる。即ち、 $Si^{4+}$ と $Mg^{2+}$ のイオン半径はそれぞれ0.54 Åと0.86 Åであり、両者の平均イオン半径は0.70 Åとなることから、 $Al^{3+}$ のイオン半径の0.68 Åと近似したものとなり、SiとMgのペアによるAlのサイトの占有はSi単独の置換よりエネルギー的にも無理のない固溶状態であると考えられる。このように、チタン酸アルミニウムマグネシウムはSiとMgの同時添加によって、高温下でも各カチオン間のイオンの拡散を抑制でき、安定な結晶構造をとるものと考えられる。

## 【0018】

以上の理由により、得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、機械的強度が向上し、更に、結晶構造の安定化によって、非常に優れた熱分解耐性を示すものとなると思われる。

## 【0019】

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物にアルカリ長石を加えた原料混合物は、十分に混合し、適当な粒径に粉碎した後、所定の形状に成形すれば良い。

## 【0020】

原料混合物の混合・粉碎方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良く、例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉碎を行えばよい。

## 【0021】

原料混合物の粉碎の程度については特に限定はないが、通常、 $1\mu\text{m}$ 程度以下に粉碎すればよく、二次粒子が形成されないようにすれば、できるだけ小さい粒径まで粉碎することが好ましい。

## 【0022】

原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用いればよい。

## 【0023】

この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、*n*-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

## 【0024】

成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量範囲から適宜選択すればよい。例えば、鑄込み成形により成形する場合には、原料として用いるMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を酸化物として換算した合計量100重量部に対して、バインダーを0.2～0.6重量部程度、解膠剤0.5～1.5重量部程度、離型剤（固形分量）を0.2～0.7重量部程度、消泡剤を0.5～1.5重量部程度用いることができる。

## 【0025】

原料混合物の成形方法についても特に限定はなく、例えば、プレス成形、シート成形、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

## 【0026】

焼成温度については、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成されるために必要な温度とすれば良く、通常、1000～1700℃程度、好ましくは1250～1450℃程度とすればよい。

## 【0027】

焼成雰囲気については特に限定はなく、通常採用されている空気中等の含酸素雰囲気、還元性雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。

## 【0028】

焼成時間については特に限定はなく、成形体の形状などに応じて、十分に焼結が進行するまで焼成すれば良く、通常は、上記した温度範囲に1～10時間程度保持すればよい。

## 【0029】

焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定はなく、焼結体にクラックが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料中に含まれる水分、有機バインダー等を十分に除去するために、急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、700～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の緩やかな昇温による仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成する際におけるクラック発生の原因となる焼結体内の応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制して、緻密かつ均一な焼結体を得ることができる。

## 【0030】

本発明方法によって得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、上記した組成式： $Mg_xAl_2(1-x)Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分として、添加剤と

して用いたアルカリ長石に含まれる Si 成分が、チタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶格子中に固溶したものとなる。この様な焼結体は、高い機械的強度と低熱膨張係数を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた熱分解耐性を有する焼結体となる。その結果、室温から 1600℃ 程度の高温下においても、チタン酸アルミニウムマグネシウムの熱分解反応が抑制されて安定に使用できる。また、機械的強度については、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と比べて非常に高く、最大で約 70 MPa 近くまでの機械的強度を有するものとすることができる。

#### 【0031】

また、本発明方法によれば、クラックを生じることなく焼結が可能であり、緻密な焼結体とすることができる。その結果、得られる焼結体は耐熱衝撃性や耐食性も良好となる。

#### 【0032】

本発明の方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、自動車排ガスフィルター、DPF 用の自動車排ガスフィルター等として使用できる。更に、その低熱膨脹性を利用して、LSI 製造工程における印刷加工用の定盤等としても有効に利用できる。または所定温度で使用される高温炉の炉壁やごみ焼却炉の炉壁などにも適用可能である。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム本来の低熱膨脹率を維持した上で、高い機械的強度を有し、且つ、熱分解耐性に優れており、従来のチタン酸アルミニウム焼結体では長時間継続使用ができなかった 800℃～1280℃ の温度域での安定使用が可能である。また、該チタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は耐火度も良好であり、チタン酸マグネシウムでは使用できなかった 1500℃ 以上の高温域での使用も可能である。

#### 【0034】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0035】

実施例 1

易焼結  $\alpha$  型アルミナ 26.7 重量% (20 モル%)、アナターズ型酸化チタン 62.8 重量% (60 モル%) 及び天然鉱物として存在するペリクレーズ (Periclase) 型の酸化マグネシウム 10.5 重量% (20 モル%) からなる混合物 100 重量部に対して、化学式:  $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を 4 重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 重量部、解膠剤としてジエチルアミンを 1 重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 重量部を加え、ボールミルで 3 時間混合後 120℃ の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

【0036】

得られた原料粉末を 150 メッシュ程度に粉碎し、60 MPa の成形圧でプレスして 100 mm × 100 mm × 10 mm の成形体を得た。

【0037】

この成形体について、下記の加熱パターン 1 にしたがって大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体を得た。

(加熱パターン 1)

0-140℃ 21 時間

140℃ 保持 14 時間 (水分蒸発)

140-216℃ 21 時間 (サンプル内部の水分を徐々に蒸発)

216-295℃ 16 時間 (有機バインダー燃焼)

295-379℃ 46 時間 (水酸化マグネシウム除去)

379-458℃ 20 時間 (有機バインダー燃焼)

458-700℃ 28 時間 (残存炭素燃焼)

700℃ 保持 3 時間

700-1000℃ 26 時間 (仮焼成)

1000-1250℃ 2 時間

1250℃ 保持 2 時間 (本焼成)

上記方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体を  $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  に切り出し、表面研磨および稜研磨（角取り）を行った後 3 点曲げ強度を測定した。その結果、3 点曲げ強度は、 $69.3 \pm 3.1\text{ MPa}$  であった。

#### 【0038】

比較例 1 として、アルカリ長石を添加することなく、それ以外は、上記した方法と同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。この焼結体について、同様の方法で 3 点曲げ強度を測定した結果、 $21.1 \pm 2.1\text{ MPa}$  であった。

#### 【0039】

これらの結果から、本発明方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体と比較して、非常に優れた機械的強度を有することが判る。

#### 【0040】

##### 実施例 2

化学式： $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  で表されるスピネル型構造体 37.3 重量%（25 モル%）及びアナタース型酸化チタン 62.7 重量%（75 モル%）からなる混合物 100 重量部に対して、化学式： $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を 4 重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 重量部、解膠剤としてジエチルアミンを 1 重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 重量部を加え、ボールミルで 3 時間混合後  $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

#### 【0041】

得られた原料粉末を 150 メッシュ程度に粉碎し、 $60\text{ MPa}$  の成形圧でプレスして  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  の成形体を得た。

#### 【0042】

この成形体について、下記の加熱パターン 2 にしたがって大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体を得た。

(加熱パターン2)

0-140℃ 21時間

140℃保持 14時間 (水分蒸発)

140-216℃ 21時間 (サンプル内部の水分を徐々に蒸発)

216-295℃ 16時間 (有機バインダー燃焼)

295-379℃ 46時間 (水酸化マグネシウム除去)

379-458℃ 20時間 (有機バインダー燃焼)

458-700℃ 28時間 (残存炭素燃焼)

700℃保持 3時間

700-1000℃ 26時間 (仮焼成)

1000-1400℃ 3時間

1400℃保持 4時間 (本焼成)

得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体について、実施例1と同様にして3点曲げ強度を測定した結果、 $28.2 \pm 1.7$  MPaであった。

#### 【0043】

一方、比較例2として、アルカリ長石を添加することなく、それ以外は、上記した方法と同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。この焼結体について、同様の方法で3点曲げ強度を測定したところ、 $9.6 \pm 0.6$  MPaであった。

#### 【0044】

これらの結果から、本発明方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体と比較して、非常に優れた機械的強度を有することが判る。

#### 【0045】

また、実施例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体と比較例2の焼結体を、それぞれ5mm×5mm×20mmに切り出し、表面研磨を行った後、昇温速度20℃/分の条件で熱膨張係数を測定した。結果を下記表1に示す。

#### 【0046】



【表 1】

実施例2 添加チタン酸アルミニウムマグネシウム		
温度 ℃	熱膨張率( $\Delta L/L$ ) %	熱膨張係数 $\times 10^{-6}(1/K)$
50	0.002	0.57
150	0.007	0.52
250	0.017	0.76
350	0.033	0.99
450	0.051	1.18
550	0.073	1.38
650	0.1	1.59
750	0.138	1.9
850	0.191	2.3
比較例2 無添加チタン酸アルミニウムマグネシウム		
温度 ℃	熱膨張率( $\Delta L/L$ ) %	熱膨張係数 $\times 10^{-6}(1/K)$
50	-0.001	-0.44
150	-0.003	-0.2
250	0.001	0.04
350	0.005	0.16
450	0.015	0.36
550	0.029	0.55
650	0.045	0.72
750	0.07	0.97
850	0.109	1.32

【0047】

以上の結果から明らかなように、実施例2で得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体は、比較例2で得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム

焼結体と同様に、非常に小さい熱膨張係数を有するものであり、チタン酸アルミニウムマグネシウム本来の低熱膨張性を維持したものであることが判る。

#### 【0048】

次に、実施例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体と比較例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体について、各焼結体を10mm×10mm×10mmに切り出して、1100℃の大気中に保持し、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 $\alpha$  (%)の経時変化を求めた。

#### 【0049】

尚、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率については、以下の方法によってX線回折測定(XRD)により求めた。

#### 【0050】

まず、チタン酸アルミニウムマグネシウムが熱分解するときに $MgAl_2O_4$  (スピネル) と  $TiO_2$  (ルチル) を生じるので、ルチルの(110)面の回折ピークの積分強度( $I_{TiO_2(110)}$ )とチタン酸アルミニウムマグネシウムの(023)面の回折ピークの積分強度( $I_{MAT(023)}$ )を用いてチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 $R$ を下記式より求めた。

#### 【0051】

$$R = I_{MAT(023)} / \{I_{MAT(023)} + I_{TiO_2(110)}\}$$

更に、1100℃における熱処理を行う前の焼結体についても、同様の方法でチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 $R_0$ を求めた。

#### 【0052】

次いで、上記方法で求めた $R$ と $R_0$ を用いて、下記式より、チタン酸アルミニウムマグネシウム残存率 $\alpha$  (%)を求めた。

#### 【0053】

$$\alpha = (R / R_0) \times 100$$

実施例2と比較例2の各焼結体について、チタン酸アルミニウムマグネシウム残存率 $\alpha$ の経時変化を図1にグラフとして示す。

#### 【0054】

図1から明らかなように、実施例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼

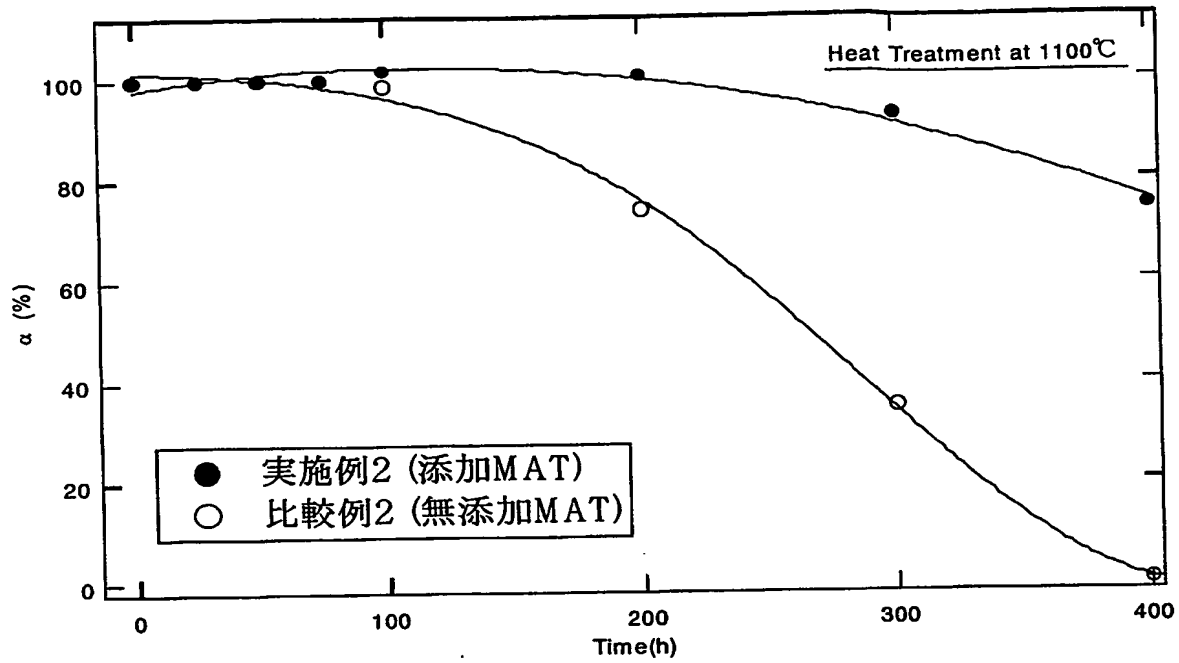
結体は、アルカリ長石を添加することなく得られた比較例 2 のチタン酸アルミニウム焼結体と比較して、1100℃の高温条件下に放置した場合に、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率を高い値に長期間維持できることが判る。この結果から、実施例 2 の焼結体は、熱分解耐性に優れたものであることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 2 と比較例 2 で得られた焼結体について、1100℃の大気中に保持した場合のチタン酸アルミニウムマグネシウム残存率  $\alpha$  (%) の経時変化を示すグラフ。

【書類名】 図面

【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の本来の低熱膨張性を維持しつつ、高温においても安定に継続使用でき、且つ、良好な機械的強度を有するチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を提供する。

【解決手段】 組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $x$ は、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を、上記一般式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を1～10重量部含有する原料混合物から形成された成形体を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウムマグネシウム系焼結体の製造方法。

【選択図】 図1

特願 2002-319934

出願人履歴情報

識別番号

[592193753]

1. 変更年月日

1992年 9月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県加古川市上荘町国包785番地の1

氏 名

福田 勉

特願 2002-319934

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[595044029]

1. 変更年月日

1999年 8月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市垂水区高丸7丁目3番3-326号

氏 名

福田 匡洋

2. 変更年月日

2003年 4月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府宇治市槇島町目川52番地 朝日プラザ向島南105号

氏 名

福田 匡洋

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 9 3 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 5 9 9 1 4 7 1 1 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 0 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市陶器北 1 0 0 2 - 1 - 2 2 2

氏 名

福田 匡晃

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 - 1

氏 名

福田 匡晃